## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-324526

(43) Date of publication of application: 25.11.1994

(51)Int.CI.

G03G 13/08 G03G 9/08 GO3G GO3G G03G 15/08 G03G 15/08

(21)Application number: 06-067905

(71)Applicant: KAO CORP

(22)Date of filing:

11.03.1994

(72)Inventor: YASUDA SHINICHIRO

KAWABE KUNIYASU AKIYAMA KOJI SASAKI MITSUHIRO KAMEYAMA YUKITSUGU

(30)Priority

Priority number: 05 81434

Priority date: 15.03.1993

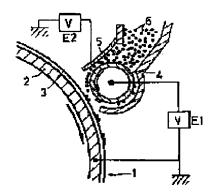
Priority country: JP

## (54) DEVELOPING METHOD FOR NONMAGNETIC ONE-COMPONENT TONER AND IMAGE **FORMATION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably form fogless clear images many times, maintain high picture quality, and miniaturize a developing device.

CONSTITUTION: The electrostatic latent image on the surface of an electrostatic latent image forming body is formed into a visible image by toner grains 6 in this developing method with a developing device provided with at least a developer carrier 4 arranged in contact with or near an electrostatic latent image forming body 1 and a developing blade 5 restricting the layer thickness of the toner grains 6 on the developer carrier 4. The toner grain 6 is constituted of a thermal fusion core material containing at least a thermoplastic resin and a colorant and an outer shell provided to cover the surface of the core material, and the glass transition point of the resin of the core material is 10-50° C. The nonmagnetic one-constituent toner grains made of capsule toner grains having a specific compression characteristic are used in the developing method, and an image is formed by this developing method.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

04.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平6-324526

(43)公開日 平成6年(1994)11月25日

(51)Int.Cl.5

識別記号

FΙ

技術表示箇所

G 0 3 G 13/08

Z 8004-2H

庁内整理番号

9/08

3 1 1

9/087

G 0 3 G 9/08

3 3 1

361

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-67905

(22)出願日

平成6年(1994)3月11日

(31)優先権主張番号 特願平5-81434

(32)優先日

平5(1993)3月15日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 安田 晋一朗

大阪府泉南郡岬町深日994-224

(72)発明者 河辺 邦康

和歌山市小松原 6-1-55

(72)発明者 秋山 孝治

和歌山市有家218-21

(72)発明者 佐々木 三普

和歌山市小松原6-6-17

(72)発明者 亀山 幸嗣

和歌山県那賀郡岩出町山980-2

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称 】 非磁性 1 成分トナーの現像方法及び画像形成方法

## (57) 【要約】

【構成】静電潜像形成体と接触もしくは近接して配設さ れた現像剤担持体と、該現像剤担持体上のトナーの層厚 を規制する現像ブレードとを少なくとも具備する現像装 置を用いて、該静電潜像形成体表面の静電潜像を該トナ 一により可視像化する現像方法において、該トナーとし て少なくとも熱可塑性樹脂と着色剤を含有する熱溶融性 芯材と、その芯材の表面を被覆するように設けた外殼と により構成され、芯材の樹脂のガラス転移点が10~5 O℃であり、特定の圧縮特性を有するカプセルトナーを 用いることを特徴とする非磁性1成分トナーの現像方 法、並びに該現像方法を用いる画像形成方法。

【効果】本発明によると、カブリのない鮮明な画像を多 数回にわたり安定に形成することができる。従って、該 現像方法を用いる画像形成方法は、高画質を維持するこ とができ、現像装置が小型化される。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電潜像形成体と接触もしくは近接して 配設された現像剤担持体と、該現像剤担持体上のトナー の層厚を規制する現像ブレードとを少なくとも具備する 現像装置を用いて、該静電潜像形成体表面の静電潜像を 該トナーにより可視像化する現像方法において、該トナ 一として少なくとも熱可塑性樹脂と着色剤を含有する熱 溶融性芯材と、その芯材の表面を被覆するように設けた 外殼とにより構成され、芯材の主成分となる熱可塑性樹 脂に由来するガラス転移点が10~50℃であり、かつ トナー 1 粒子に対して微小圧縮試験機を用いて次の条件 で荷重を負荷した場合、トナー粒子の粒径を5%圧縮す るのに必要な最小荷重が5~80mgfであり、かつ1 0%圧縮するのに必要な最小荷重が10~160mgf であるカプセルトナーを用いることを特徴とする非磁性 1成分トナーの現像方法。

(1) 微小圧縮試験機:上部加圧圧子は、材質ダイヤモンドの50μm径の平面圧子、下部加圧圧子はSKS(合金工具鋼) 平板

- (2) 温度25℃、湿度50%
- (3) 荷重の負荷速度: 9. 1 mgf/秒

【請求項2】 現像ブレードの現像剤担持体への圧接力を0.1~3.0gf/mmとする現像装置を用いることを特徴とする請求項1記載の現像方法。

【請求項3】 静電潜像形成体と現像剤担持体の間に直流電圧を印加することを特徴とする請求項1又は2記載の現像方法。

【請求項4】 直流電圧が絶対値で50~2000Vであることを特徴とする請求項3記載の現像方法。

【請求項5】 静電潜像形成体と現像剤担持体の間にさらに交番電圧を印加することを特徴とする請求項3又は4いずれか記載の現像方法。

【請求項6】 交番電圧が、100~2000V, 100~3000Hzの交流電圧であることを特徴とする請求項5記載の現像方法。

【請求項7】 カプセルトナーの外殻の主成分が非晶質ポリエステルからなるものである請求項1~6いずれか記載の現像方法。

【請求項8】 静電潜像形成体に静電潜像を形成する工程と、該静電潜像にトナーを付着させてトナー像を形成する現像工程と、該トナー像を記録媒体に転写・定着する工程からなる画像形成方法において、該現像工程が請求項1~7いずれか記載の非磁性1成分トナーの現像方法であることを特徴とする画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は普通紙複写機やレーザプリンタ及び普通紙ファクシミリ等に用いられる非磁性1成分トナーの現像方法及び画像形成方法に関する。さらに詳しくは、トナーとして外殻の主成分が非晶質ポリエ

ステルよりなるカプセルトナーを用いる場合において、 非磁性 1 成分現像方法を採用するリプログラフィーシス テムに適した静電荷像の現像方法及び画像形成方法に関 するものである。

#### [0002]

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】複写機やレーザビームプリンタ等において画像を形成する場合、一般にカールソン方式が用いられている(米国特許明細書2,221,776、2,297,691及び2,357,809号; "Electro photography":p22-p41,R.M. Shaffert 1965, The Focal Press)。即ち、電子写真法においては、光学的手段によって形成された静電潜像は先ず現像工程で現像された後、転写工程で記録紙等の記録媒体に転写され、更に定着工程で一般には高い熱と高い圧力を有する定着ローラー系で定着され画像が形成される。このような従来の画像形成方法において、静電潜像を形成してから記録媒体に定着させる迄の工程の中で定着装置の発熱体の温度が非常に高温であり、かつ大きな圧力を必要としているのが現状である。

【 ○ ○ ○ 3 】 一方、感光体、現像装置は室温に保持される必要がある為、定着部と感光体、現像装置とはかなりの距離を置く必要があり、そのため装置が大型化するばかりでなく強制的に発生する熱を系外に排除する事が必要となっている。強制放熱装置で発生する騒音と放熱はオフィス等の環境破壊の一因でもある。定着工程は単独で存在し、通常 2 ○ ○ ○ で前後の高い温度でかつ 2 kg/cm以上の線圧を持つ定着装置で定着する為、定着器間辺には、高価な耐熱性樹脂、耐熱性ゴムが必要とされている。また、このように高温で定着すると紙のカール、ジャムり等のトラブルが発生し易く、紙の厚みによっては紙が熱を吸収する為、定着不良を起こすという問題点が指摘されている。

【0004】また、定着温度が高いと設定温度になるまでに時間がかかり印字までの待ち時間を短くできない為、ファクシミリの様なクイック印字が要求される装置には不向きである。一方、100℃程度以下の定着温度で定着させようとすると、従来のトナーでは熱によるトナー中の樹脂の軟化は期待できないため、樹脂の塑性変形による定着が主体となり、通常5kg/cm以上の大きな線圧が必要とされ、その場合には大がかりな定着装置になるばかりでなく、定着強度は熱定着に比較して劣り、記録媒体である紙にしわが発生する等の問題も発生する。

【0005】これらの観点からも新しいシステムとそれに適応したトナーの開発が期待されている。このような期待に応えるべく、本出願人は、外殻の主成分が非晶質ポリエステルよりなるカプセルトナーを開発し、特許出願済である(特願平4-259088号)。このカプセルトナーは、熱圧力定着方式において低線圧で非常に低温で定着でき、且つ耐オフセット性、耐ブロッキング性

が優れ、カブリのない鮮明な画像を多数回にわたり安定 に形成することができる。さらに、その為、現像剤の長 寿命化を達成するには、低トルクで効率的に帯電させる 必要があった。

【 O O O 6 】本発明の目的は、かかる課題を解決すべく、特に熱圧力定着方式において低線圧で非常に低温で定着できるカプセルトナーを用いる場合に適する、静電潜像形成体上の潜像を現像する新規な非磁性 1 成分トナーの現像方法およびそれを用いる画像形成方法を提供する事にある。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、 (1) 静電潜像形成体と接触もしくは近接して配設され た現像剤担持体と、該現像剤担持体上のトナーの層厚を 規制する現像ブレードとを少なくとも具備する現像装置 を用いて、該静電潜像形成体表面の静電潜像を該トナー により可視像化する現像方法において、該トナーとして 少なくとも熱可塑性樹脂と着色剤を含有する熱溶融性芯 材と、その芯材の表面を被覆するように設けた外殼とに より構成され、芯材の主成分となる熱可塑性樹脂に由来 するガラス転移点が10~50℃であり、かつトナー1 粒子に対して微小圧縮試験機を用いて次の条件で荷重を 負荷した場合、トナー粒子の粒径を5%圧縮するのに必 要な最小荷重が5~80mgfであり、かつ10%圧縮 するのに必要な最小荷重が10~160mgfであるカ プセルトナーを用いることを特徴とする非磁性 1 成分ト ナーの現像方法、

- ① 微小圧縮試験機:上部加圧圧子は、材質ダイヤモンドの50μm径の平面圧子、下部加圧圧子はSKS(合金工具鋼)平板
- ② 温度25℃、湿度50%
- ③ 荷重の負荷速度:9.1mgf/秒

(2) 現像ブレードの現像剤担持体への圧接力を0.1~3.0gf/mmとする現像装置を用いることを特徴とする前記(1) 記載の現像方法、(3) 静電潜像形成体と現像剤担持体の間に直流電圧を印加することを特徴とする前記(1) 又は(2) 記載の現像方法、(4) 直流電圧が絶対値で50~2000 Vであることを特徴とする前記(3) 記載の現像方法、(5) 静電潜像形成体と現像剤担持体の間にさらに交番電圧を印加することを特徴とする前記(3) 又は(4) いずれか記載の現像方法、(6) 交番電圧が、100~2000 V, 100~3000 Hzの交流電圧であることを特徴とする前記

(5) 記載の現像方法、(7) カプセルトナーの外殻の 主成分が非晶質ポリエステルからなるものである前記

(1)~(6)いずれか記載の現像方法、(8)静電潜像形成体に静電潜像を形成する工程と、該静電潜像にトナーを付着させてトナー像を形成する現像工程と、該トナー像を記録媒体に転写・定着する工程からなる画像形成方法において、該現像工程が前記(1)~(7)いず

れか記載の非磁性 1 成分トナーの現像方法であることを 特徴とする画像形成方法、に関する。

【0008】カプセルトナーを用いた本発明の現像方法は、静電潜像形成体と接触もしくは近接して配設された現像剤担持体と、該現像剤担持体上のトナーの層厚を規制する現像ブレードとを少なくとも具備する現像装置を用いて、該静電潜像形成体表面の静電潜像を該トナーにより可視像化するものである。当該現像方法は、静電潜像形成体として感光体を用いて形成された潜像や、誘電体を用いて形成された潜像の現像に用いることができる。

【 O O O 9 】図 1 ~ 図 3 に本発明の非磁性 1 成分トナーの現像方法に使用できる基本的な現像装置の一例の概念図を示す。 1 は感光体であり、導電性基盤 2 と光導電体 3 により構成されており、通常公知の有機感光体 (O P C)、無機感光体が用いられる。誘電体を用いる場合、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂及びポリプロピレン等のフィルム又は導電層に誘電体をコーティングしたもの等が用いられる。

【 O O 1 O 】 4 はトナーの担持体である現像剤担持体であり、ステンレス、アルミニュウムの如き導電性非磁性金属でできたシリンダー、又はメラミン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂等にグラファイト、導電性カーボン等の導電性微粉末を分散させた比抵抗が10-2~108Ω・cmに調整した導電性樹脂を用いて成形したシリンダー等が用いられる。感光体及び現像剤担持体は図示していない所定の駆動手段により、一定の周速で矢印方向に回転している。

【〇〇11】5はトナー層厚を規制し帯電を調整する為の現像ブレードであり、現像剤担持体に対向して設けられる。該現像ブレードは、一般にステンレス、銅、アルミニュウム等の〇・1~2・0mm厚の板を用いるが、所望の極性にトナーを帯電するのに適した誘電体や半導体よりなる材質のものを用いる事もできる。例えばトナーを正極に帯電せしめる為には、エチレンプロピレンゴム、フッ素ゴム、ポリクロロブタジエン、ポリイソプレン等を用い、また、トナーを負極に帯電せしめる為には、シリコーンゴム、ポリウレタンゴム、スチレンブタジエンゴム等を用いて摩擦帯電効率を高める事ができる。

【0012】現像ブレード5の現像剤担持体4に対する 圧接力は、薄層形成と一様帯電を効果的に行なう観点から、通常0.1~3.0gf/mm、好ましくは0.3 ~2.5gf/mm、より好ましくは0.5~2.0g f/mmである。0.1gf/mmより小さいと、十分 な薄層形成されにくく、カブリ(地汚れ)が発生し、 3.0gf/mmより大きいと、トナーへのストレスが 増大し、現像剤担持体へのトナーの融着が発生しやすい。

【0013】感光体1と現像剤担持体4との間隙は、カ

ブリ(地汚れ)を防ぐ為、トナー層厚以上の間隙をとって現像が行なわれる。また、感光体1と現像剤担持体4は、当該間隙部分で同じ方向に移動するように回転している。このとき現像効率を上げる為、図1、図2に示す如く現像剤担持体4と感光体1の間に絶対値で50V~200V、好ましくは100V~1000Vの直流電圧を電源E1により印加する方が好ましい。又、必ずに応じてトナーの帯電性の向上、印字画像に於けるカブリの低減及び解像度の向上を図るため、100V~2000V(ピーク値、以下PーPと略す)、通常100Hzの交番電圧(例えば交流電圧等)を重畳する事ができる。

【0014】現像ブレード5に導電性を付与する事により、トナーが過剰に帯電するのを防止し静電的なトナーの凝集或いは固化を防ぐ事ができる。又、現像効率を上げ、安定した帯電を得る為に図1、図2に示す如く現像ブレード5に電源E2により絶対値で100V~800Vの範囲で所定の電圧を印加する事も可能である。

【0015】図1.図2に示すようなトナーが付着している現像剤担持体を感光体に近接させるように設けてもよい。一方、図3に示す如く可撓性のベルト状の現像剤担持体を用いて感光体に接触させることにより、感光体と現像剤担持体間の間隙を高精度に加工する必要もなく、トナーへの圧力も緩和される為、現像剤ライフも長くでき、本発明に使用する装置のうち接触現像法として好ましい例として挙げられる。可撓性のベルト状現像剤担持体としては、特に限定されることなく、導電性無機材料または導電性プラスチックフィルム等が用いられる。又、類似したものとして可撓性のベルト状現像剤担持体の内部に弾性ゴムローラを用いても良い。

【0016】図3の装置について説明すると、図1の現像装置の場合と同様に現像効率を向上する為に、現像剤担持体4と感光体1の間に絶対値で通常50V~2000V、好ましくは100V~1000Vの直流電圧を電源E1により印加する方が望ましい。

【0017】又、トナーの帯電性の向上、印字画像に於けるカブリの低減及び解像度の向上を図るため、更に100V~2000V(P-P)、通常100Hz~10KHz、好ましくは100Hz~3000Hzの交番電圧(例えば交流電圧等)を重畳しても良い。この場合にも図1、図2の場合と同様に、必要に応じて現像効率を上げ、安定した帯電を得る為に現像ブレードに絶対値で100V~800Vの範囲で所定の電圧を印加する事ができる。

【0018】本発明ではトナーの帯電量を均一に且つ安定にする為、予め所定の部材、例えば、撹拌パドル等でトナーを攪拌しておく事もできる(図中には示していない)。撹拌パドルの形状は特に限定されることなく、現像槽内のトナーの撹拌、循環に効果的な形状のものが使用される。図2はトナーを帯電させる為の導電性繊維ブ

ラシ7を用いた装置であり、該導電性繊維ブラシとしては、例えば導電性カーボンを分散させたナイロン、レーヨン等の導電性の樹脂繊維、繊維の表面に導電性カーボン、導電性塗料等を付着させた繊維を用い、現像槽容器の壁に回転可能に支持された金属軸または導電性樹脂シリンダー上にブラシ状に形成されたものが挙げられる。導電性繊維ブラシは矢印の方向に一定の周速で現像剤担持体4と一部が接触しつつ回転することにより、トナーを現像剤担持体に供給する。

【0019】トナーの帯電効率を向上せしめる為に電源 E3により該ブラシに絶対値で100V~800Vの直流電圧を印加する事もできる。また、トナーの帯電安定 化とブラシ上でのトナーの凝集を防止する為に、更に300V~3000V(P-P)、通常200Hz~10 KHz、好ましくは200Hz~3000Hzの交番電圧を重畳しても良い。

【0020】本発明の画像形成方法は、静電潜像形成体に静電潜像を形成する工程と、該静電潜像にトナーを付着させてトナー像を形成する現像工程と、該トナー像を記録媒体に転写・定着する工程からなる画像形成方法において、該現像工程が前記のような現像装置を用いた非磁性1成分トナーの現像方法により行われることを特徴とするものである。

【0021】図4は、本発明の画像形成方法に使用できる代表的な装置の一例の概念図を示すものであるが、この装置では光学的手段によって感光体上に形成された静電潜像は先ず現像工程で現像された後、転写工程で記録紙等の記録媒体に転写され、次いで定着工程で一般に熱と圧力で定着され画像が形成される。そして、上記感光体は繰り返し使用する為、その回転に伴って転写後の残存トナーを清掃するクリーニング装置が設置されている。本発明の画像形成方法は、このような装置を用いる方法に限定されず、通常公知のいずれの装置を用いて行うことが可能である。

【0022】本発明で用いるカプセルトナーは、少なくとも熱可塑性樹脂と着色剤を含有する熱溶融性芯材と、その芯材の表面を被覆するように設けた外殻とにより構成されるものである。芯材の主成分となる熱可塑性樹脂に由来するガラス転移点は、10~50℃、好ましくは15~45℃である。ガラス転移点が10℃未満ではカプセルトナーの保存安定性が悪化し、50℃を越えるとカプセルトナーの定着強度が悪化し好ましくない。

【0023】また、本発明で用いるカプセルトナーは、トナー1粒子に対して微小圧縮試験機を用いて次の条件で荷重を負荷した場合、トナー粒子の粒径を5%圧縮するのに必要な最小荷重が5~80mgfであり、かつ10%圧縮するのに必要な最小荷重が10~160mgfであるカプセルトナーを用いた非磁性1成分トナーである。

(1) 微小圧縮試験機:上部加圧圧子は、材質ダイヤモ

ンドの50μm径の平面圧子、下部加圧圧子はSKS (合金工具鋼)平板

- (2) 温度25℃、湿度50%
- (3) 荷重の負荷速度: 9. 1mg f/秒

【 O O 2 4 】即ち、本発明におけるカプセルトナーは、トナーに対して荷重を負荷した場合、荷重とトナー粒子の圧縮変位との間には次のような関係を有する。具体的には、例えば(株)島津製作所製、微小圧縮試験機M C T M − 2 O O を使用し、温度 2 5 ℃湿度 5 O %の条件にて、トナー1 粒子に対して荷重を負荷したときの圧縮変位を測定する。上部加圧圧子には、材質ダイヤモンドの 5 O μ m径の平面圧子、下部加圧圧子にはS K S (合金工具鋼)平板を用いる。荷重の負荷速度は9. 1 mg f /砂で行なう。測定はトナー1粒子ずつ行い、測定回数は1 O回以上行いこれを平均したデータを用いる。このようにして得られた平均値は、再現性の高いものである。ここで、粒子径は、試験機付属の測定装置(光学顕微鏡にて観測し、実測する)にて、横方向、縦方向の平均値をとることにより求める。

【0025】上記条件下にて得られた、荷重と圧縮変位 の代表的な関係を図5に示す。まず図中のA領域の立ち 上がりの部分では、荷重負荷とともに、ほぼ直線的にト ナーが圧縮されていき、次にB領域として、ある荷重付 近で変曲点をとり、圧縮変位が大きく変化するポイント が現れる。これは負荷荷重に耐えきれず、トナーが急激 に大きく変形したことを意味している。最後にC領域と してもう一度変曲点を迎え負荷荷重を大きくしても変位 は少なくなり、これはトナーが荷重により完全につぶれ た状態を示している。従って、低温定着性を向上させる ためには、より低荷重で変形し、カプセルがつぶれるこ とが望ましい。しかしながら、現像機内での攪拌による ストレス、特に非磁性1成分現像においては、現像剤担 持体と、該現像剤担持体上のトナーの層厚を規制する現 像ブレードとの間の圧接によるストレスに耐えるために は、高荷重でもつぶれないトナーにする必要がある。

【0026】このように、トナーの硬さが荷重とA領域での圧縮変位と大きく関わっているため、A領域での荷重と圧縮変位との関係と、低温定着性、現像機内での耐ストレス性について、さらに詳細に解析した。その結果、該トナー粒子が粒径の5%圧縮されるまでに必要な最小荷重が5~80mgf、好ましくは7.5~75mgf、より好ましくは10~70mgfの範囲であり、かつ該トナー粒子が粒径の10%圧縮されるまでに必要な最小荷重が10~160mgf、好ましくは15~150mgf、より好ましくは20~140mgfの範囲を満たすことにより、上記課題についてすべての特性を満足できることがわかった。

【0027】粒径の5%圧縮されるまでに必要な最小荷 重が5mgf未満または粒径の10%圧縮されるまでに 必要な最小荷重が10mgf未満の場合には、現像機内 でのストレスにより、トナーの固着物の発生、現像剤担持体へのトナーの融着が発生しやすく、記録媒体上に黒ブツ、白筋等が発生する。また粒径の5%圧縮されるまでに必要な最小荷重が80mgfを越える場合または粒径の10%圧縮されるまでに必要な最小荷重が160mgfを越える場合には、定着性が劣る傾向がある。

【0028】本発明におけるカプセルトナーは、前記のようなガラス転移点を有し、かつ前記のような荷重に対する圧縮変位の物性を有するものである場合に、キング性を満足することができる。本発明におけるカプセルトナーは、前記のような物性を有するものであれば、特には、前記のような物性を有するものであれば、特に限定されるものではない。例えば、特開昭58-176643号公報、特開昭63-128358号公報、特開昭63-128358号公報、特開昭63-128357号公報、特開昭63-128358号公報、特開平01-267660号公報、特開平02-51175号公報に記載された方法により製造されたもの等を使用することができ、このようなカプセルトナーは、通常次のような製造方法により容易に得ることができる。

【0029】(1) 芯物質をポリマー非水溶液または、ポリマーエマルジョン中に分散させた後、この分散液を噴霧乾燥するスプレードライ法(噴霧乾燥法)

- (2) イオン性ポリマーコロイドの混合水溶液中から芯物質の周囲に相分離をおこさせ単純エマルジョンから複合エマルジョンを経て、マイクロカプセルを作る相分離法(コアセルベーション法)
- (3) 芯物質溶液または分散液をW/OまたはO/W型乳化系に分散し、同時に界面に殻材用モノマー(A)を集め、次の工程で界面にてモノマー(B)とモノマー(A) が反応する界面重合法

他に、in situ重合法、液中硬化被覆法、気中硬化被覆法、気中懸化被覆法、気中懸濁被覆法、静電合体法、真空蒸着法等が挙げられる。

【0030】本発明においては、以上のような種々の方法により得られる各種のカプセルトナーを用いることができるが、特に好適なものの例として、少なくとも熱可塑性樹脂と着色剤を含有する熱溶融性芯材と、その芯材の表面を被覆するよう設けた外殼とにより構成されれ、該外殼の主成分が非晶質ポリエステルよりなるカプセルトナーが好適に用いられる。このカプセルトナーは、熱圧力定着方式において耐オフセット性、耐ブロッキング性が優れ、低温定着でき、カブリのない鮮明な画像を多いう特徴を有しておりないの現象方法を適用する好適なトナーの一例である。【0031】この非晶質ポリエステルは、通常、1種以上のアルコール単骨体(2価 3価以上)および1種以

【0031】この非晶質ボリエステルは、通常、1種以上のアルコール単量体(2価、3価以上)および1種以上のカルボン酸単量体(2価、3価以上)の縮重合によって得られるものであって、少なくとも3価以上の多価アルコール単量体および/または3価以上の多価カルボ

ン酸単量体を含有する単量体を用いて縮重合によって得られるものである(特願平4-259088号)。このような非晶質ポリエステルは、外殻の全重量中、通常50~100重量%含有され、外殻に含有される他の成分としては、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリウレア等を0~50重量%用いることができる。

【0032】2価アルコール成分としては、例えばポリ オキシプロピレン(2.2) -2.2 -ビス(4-ヒドロキシ フェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3) -2, 2 ービス (4ーヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオ キシプロピレン(2.0) -2,2-ビス(4-ヒドロキシフ ェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0) ーポリ オキシエチレン(2.0) -2,2 -ビス(4-ヒドロキシフ ェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6) -2,2 -ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン等のビスフェ ノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコ ール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコー ル、1.2 ープロピレングリコール、1.3 ープロピレング リコール、1,4 ーブタンジオール、ネオペンチルグリコ ール、1,4ーブテンジオール、1,5 ーペンタンジオー ル、1,6 -ヘキサンジオール、1,4 -シクロヘキサンジ メタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレング リコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチ レングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールA のプロピレン付加物、ビスフェノールAのエチレン付加 物、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0033】3価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6ーヘキサンテトロール、1,4ーソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセロール、2ーメチルプロパントリオール、2ーメチルー1,2,4ーブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5ートリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。好ましくは、3価のアルコールが用いられる。本発明においては、これらの2価のアルコール単量体及び3価以上の多価アルコール単量体から単独であるいは複数の単量体を用いることができる。

【0034】また、酸成分としては、カルボン酸成分で2個の単量体として、例えばマレイン酸、フマール酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、nードデセニルコハク酸、nードデシルコハク酸、nーオクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、スぴこれらの酸の無水物、もしくは低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0035】3価以上のカルボン酸成分としては、例えば1,2,4 ーベンゼントリカルボン酸、2,5,7 ーナフタレントリカルボン酸、1,2,4 ーナフタレントリカルボン

酸、1,2,4 ーブタントリカルボン酸、1,2,5 ーヘキサントリカルボン酸、1,3 ージカルボキシルー2ーメチルー2ーメチレンカルボキシプロパン、1,2,4 ーシクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8 ーオクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。好ましくは、3 価のカルボン酸もしくはその誘導体が用いられる。本発明においては、これらの2価のカルボン酸単量体及び3 価以上のカルボン酸単量体から単独であるいは複数の単量体を用いることができる。

【 O O 3 6 】本発明における非晶質ポリエステルの製造方法は、特に限定されることなく、上記の単量体を用いてエステル化、エステル交換反応により製造することができる。ここで、非晶質とは明確な融点を有しない状態をいい、本発明においては、結晶質のポリエステルを用いると融解に必要なエネルギー量が大きく、トナー定着性が向上できず好ましくない。

【0037】本発明に用いられる非晶質ポリエステルは、さらにガラス転移点が50~80℃であることが好ましく、55~75℃であることがさらに好ましい。50℃未満であるとトナーの保存安定性が悪くなり、80℃を越えるとトナーの定着性が悪くなる。なお本発明においてガラス転移点とは示差走査熱量計(「DSC200」、セイコー電子工業社製)を用い、昇温速度10℃/minで測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度をいう。

~50 (KOHmg/g) であることが好ましく、より好ましくは 10 ~30 (KOHmg/g) である。 3 (KOHmg/g) 未満であると、殻材となる非晶質ポリエステルが i n situ重合中に界面に出にくくなり、トナーの保存安定性が悪く、 50 (KOHmg/g) を越えるとポリエステルが水相へ移行しやすく製造安定性が悪くなる。ここで酸価の測定方法は、JIS KOO70によるものである。

【0038】また、該非晶質ポリエステルの酸価は、3

【〇〇39】本発明に好適に用いられる外殻が非晶質ポリエステルよりなるカプセルトナーは、in situ 重合法などの公知の方法により製造される。このカプセルトナーは少なくとも熱可塑性樹脂、着色剤を含有する 熱溶融性芯材と、その芯材の表面を被覆するよう設けた 外殻とにより構成される。

【0040】本発明におけるカプセルトナーの熱溶融性 芯材の主成分として用いられる樹脂としては、ポリエス テル樹脂、ポリエステル・ポリアミド樹脂、ポリアミド 樹脂、ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられ、好まし くは、ビニル系樹脂が挙げられる。このような熱溶融性 芯材の主成分となる熱可塑性樹脂に由来するガラス転移 点は、10~50℃であることが好ましいが、ガラス転 移点が10℃未満ではカプセルトナーの保存安定性が悪化し、50℃を越えるとカプセルトナーの定着強度が悪化し好ましくない。

【0041】前記の熱可塑性樹脂のうち、ビニル樹脂を 構成する単量体としては、例えば、スチレン、oーメチ ルスチレン、mーメチルスチレン、pーメチルスチレ ン、 $\alpha$  - x + ジメチルスチレン、p-クロルスチレン、ビニルナフタ レン等のスチレン若しくはスチレン誘導体、例えばエチ レン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等の如きエ チレン系不飽和モノオレフィン類、例えば塩化ビニル、 臭化ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビ ニル、ギ酸ビニル、カプロン酸ビニル等の如きビニルエ ステル類、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アク リル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イ ソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブ チル、アクリル酸tーブチル、アクリル酸アミル、アク リル酸シクロヘキシル、アクリル酸nーオクチル、アク リル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラ ウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ス テアリル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸 2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha-$ クロルア クリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、 メタクリル酸エチル、メタクリル酸nープロピル、メタ クリル酸イソプロピル、メタクリル酸nーブチル、メタ クリル酸イソブチル、メタクリル酸 t ーブチル、メタク リル酸アミル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリ ル酸nーオクチル、メタクリル酸イソオクチル、メタク リル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2 ーエチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリ ル酸メトキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチ ル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、 メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエ チルアミノエチル等の如きエチレン性モノカルボン酸及 びそのエステル、例えばアクリロニトリル、メタクリロ ニトリル、アクリルアミド等の如きエチレン性モノカル ボン酸置換体、例えばマレイン酸ジメチル等の如きエチ レン性ジカルボン酸及びその置換体、例えばビニルメチ ルケトン等の如きビニルケトン類、例えばビニルメチル エーテル等の如きビニルエーテル類、例えばビニリデン クロリド等の如きビニリデンハロゲン化物、例えばNー ビニルピロール、N-ビニルピロリドン等の如きN-ビ ニル化合物類が挙げられる。

【0042】本発明に係る芯材用の樹脂を構成する成分の内、樹脂の主骨格形成にスチレンもしくはスチレン誘導体を50~90重量%用い、樹脂の軟化温度等の熱特性の調節にエチレン性モノカルボン酸もしくはそのエステルを10~50重量%用いることが、芯材用樹脂のガラス転移点を制御し易く好ましい。

【〇〇43】本発明に係る芯材用の樹脂を構成する単量 体組成物中に架橋剤を添加する場合、例えば、ジビニル ベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコー ルジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレ ート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3 -ブチレングリコールジメタクリレート、1.6 ーヘキシレ ングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコー ルジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタク リレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレー ト、2,2'ーピス(4ーメタクリロキシジエトキシフェニ ル) プロパン、2,2'ービス(4ーアクリロキシジエトキ シフェニル) プロパン、トリメチロールプロパントリメ タクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレー ト、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジブ ロムネオペンチルグリコールジメタクリレート、フタル 酸ジアリルなど、一般の架橋剤を適宜(必要に応じて2 種以上組み合わせて) 用いることができる。好ましく は、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジメタ クリレートが用いられる。

【0044】これらの架橋剤の使用量は、重合性単量体を基準にして0.001~15重量%、好ましくは0.1~10重量%で使用するのが良い。これらの架橋剤の使用量が15重量%より多いとトナーが熱で溶融しにくくなり、熱定着性又は熱圧力定着性が劣ることとなる。また使用量が0.001重量%より少ないと、熱圧力定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでローラー表面に付着し、次の紙に転移するというオフセット現象を防ぎにくくなる。また、上記単量体を、不飽和ポリエステルの存在下に重合させてグラフトもしくは架橋重合体とし、芯材用の樹脂としても良い。

【0045】また、芯材用の熱可塑性樹脂を製造する際使用される重合開始剤としては、2,2'ーアゾビス(2,4ージメチルバレロニトリル)、2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル、1,1'ーアゾビス(シクロヘキサンー1ーカルボニトリル)、2,2'ーアゾビスー4ーメトキシー2,4ージメチルバレロニトリル、その他のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤:ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キュメンハイドロパーオキサイド、2,4ージクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【 O O 4 6 】重合体の分子量及び分子量分布を調節する目的で、又は反応時間を調節する目的等で、二種類又はそれ以上の重合開始剤を混合して使用することもできる。重合開始剤の使用量は、重合単量体100 重量部に対して0.1 ~20重量部、好ましくは1~10重量部である。【 O O 4 7 】本発明では、カプセルトナーの芯材中に着色剤が含有されるが、従来のトナー用着色剤に用いられている染料、顔料等のすべてを使用できる。本発明に用

いられる着色剤としては、サーマルブラック法、アセチレンブラック法、チャンネルブラック法、ランプブラック法等により製造される各種のカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラック、ニグロシン染料、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミンーBベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35等及びそれらの混合物等を挙げる事ができ、通常、芯材中の樹脂 100重量部に対して1~15重量部程度が使用される。

【0048】本発明においては、更に芯材中に荷電制御剤を添加することもでき、添加する負帯電性荷電制御剤としては、特に限定されることなく、例えば含金属アゾ染料である「バリファーストブラック3804」、「ボントロンS-34」、「ボントロンS-32」、「ボントロンS-34」(以上、オリエント化学社製)、「ボーフフラックTRH」(以上、オリエント化学社製)、「アイゼンスピロンブラックTRH」(以上、保土ヶ谷化学社製)等、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、例えば「ボントロンE-81」、「ボントロンE-82」、「ボントロンE-85」(以上、オリエント化学社製)、4級アンンE-85」(以上、オリエント化学社製)、4級アンモニウム塩、例えば「COPY CHARGE NX VP434」(ヘキスト社製)、ニトロイミダゾール誘導体等を挙げることができる。好ましくはエーファやアイゼンスピロンブラックTRHを用いることができる。

【0049】正帯電性荷電制御剤としては、特に限定されることなく、例えばニグロシン染料として「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-01」(以上、オリエント化学社製)等、3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、例えば「ボントロンP-51」(オリエント化学社製)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」(ヘキスト社製)等、ポリアミン樹脂、例えば「ボントロンP-52」(オリエント化学社製)、イミダゾール誘導体等を挙げることができる。以上の荷電制御剤は芯材中に0.1~8.0 重量%、好ましくは0.2~5.0 重量%含有される。

【0050】芯材中には必要に応じて、熱圧力定着における耐オフセット性を改善する目的で、例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、パラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フロロカーボン、シリコンオイル等のオフセット防止剤を任意の一種以上含有せしめても良い。

【0051】前記ポリオレフィンとしては、例えばポリ

プロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等の樹脂であっ て、軟化点が80~160 ℃のものである。前記脂肪酸金属 塩としては、例えばマレイン酸と亜鉛、マグネシウム、 カルシウム等との金属塩;ステアリン酸と亜鉛、カドミ ウム、バリウム、鉛、鉄、ニッケル、コバルト、銅、ア ルミニウム、マグネシウム等との金属塩;二塩基性ステ アリン酸鉛:オレイン酸と亜鉛、マグネシウム、鉄、コ バルト、銅、鉛、カルシウム等との金属塩:パルミチン 酸とアルミニウム、カルシウム等との金属塩:カプリル 酸塩;カプロン酸鉛;リノール酸と亜鉛、コバルト等と の金属塩;リシノール酸カルシウム;リシノレイン酸と 亜鉛、カドミウム等との金属塩及びこれらの混合物等が 挙げられる。前記脂肪酸エステルとしては、例えばマレ イン酸エチルエステル、マレイン酸ブチルエステル、ス テアリン酸メチルエステル、ステアリン酸ブチルエステ ル、パルミチン酸セチルエステル、モンタン酸エチレン グリコールエステル等が挙げられる。前記部分ケン化脂 肪酸エステルとしては、例えばモンタン酸エステルのカ ルシウム部分ケン化物等が挙げられる。前記高級脂肪酸 としては、例えばドデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン 酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノー ル酸、リシノール酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセ リン酸、セラコレイン酸等及びこれらの混合物を挙げる ことができる。前記高級アルコールとしては、例えばド デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルア ルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコー ル、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール等を挙げ ることができる。前記パラフィンワックスとしては、例 えば天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィ ン、塩素化炭化水素等が挙げられる。前記アミド系ワッ クスとしては、例えばステアリン酸アミド、オレイン酸 アミド、パルミチン酸アミド、ラウリル酸アミド、ベヘ 二ン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレン ビスステアロアミド、N,N'-m-キシリレンビスステア リン酸アミド、N, N'ーmーキシリレンビスー12ーヒドロ キシステアリン酸アミド、N,N'-イソフタル酸ビスステ アリルアミド、N, N' ーイソフタル酸ビス-12-ヒドロキ システアリルアミド等が挙げられる。前記多価アルコー ルエステルとしては、例えばグリセリンステアレート、 グリセリンリシノレート、グリセリンモノベヘネート、 ソルビタンモノステアレート、プロピレングリコールモ ノステアレート、ソルビタントリオレート等が挙げられ る。前記シリコンワニスとしては、例えばメチルシリコ ンワニス、フェニルシリコンワニス等が挙げられる。前 記脂肪族フロロカーボンとしては、例えば四フッ化エチ レン、六フッ化プロピレンの低重合化合物あるいは特開 昭53-124428号公報記載の含フッ素界面活性剤等が挙げ られる。前記オフセット防止剤のうち、ポリオレフィン が好ましく用いられ、ポリプロピレンが特に好ましく用 いられる。これらのオフセット防止剤の芯材中の樹脂に

対する割合は1~20重量%が好ましい。

【0052】本発明におけるカプセルトナーの製造方法は、製造設備や製造工程の簡素化という点からinsitu重合法が好ましい。以下、insitu重合法による製造方法を例にとり説明する。この製造方法において、外殻形成は、芯材構成材料と非晶質ポリエステルよりなる外殻構成材料の混合液を分散媒中に分散させ、外殻構成材料が液滴の表面に偏在するという性質を利用して行うことができる。即ち、溶解度指数の差によって混合液の液滴中で芯材構成材料と外殻構成材料の分離が起こり、その状態で重合が進行してカプセル構造が形成される。この方法によると、外殻がほぼ均一な厚みを持った非晶質ポリエステルよりなる層として形成されるため、トナーの帯電特性が均質になるという特長を有する。

【0053】具体的には、本発明における前駆体粒子は次の(a)~(c)の工程により製造することができる。

(a) 親水性外殻材を芯材構成材料と着色剤からなる混合物中に溶かす工程と、(b) 工程(a) において得られた混合物を水系分散媒中に分散させ、重合性組成物を得る工程と、(c) 工程(b) において得られた重合性組成物をin situ重合法により、重合させる工程。

【0054】この方法による場合、分散質の凝集、合体 を防ぐ為に、分散媒中に分散安定剤を含有させておく必 要がある。分散安定剤としては、例えばゼラチン、ゼラ チン誘導体、ポリビニルアルコール、ポリスチレンスル ホン酸、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチ ルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボ キシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸ナト リウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テト ラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウ ム、オクチル硫酸ナトリウム、アリルーアルキルーポリ エーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウ ム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カ プリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリ ン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3 ージスルホ ンジフェニル尿素-4,4 -ジアゾービス-アミノーβ-ナフトールー6-スルホン酸ナトリウム、オルトーカル ボキシベンゼンーアゾージメチルアニリン、2,2,5,5 -テトラメチルートリフェニルメタンー4,4 ージアゾービ ス-β-ナフトールージスルホン酸ナトリウム、コロイ ダルシリカ、アルミナ、リン酸三カルシウム、水酸化第 二鉄、水酸化チタン、水酸化アルミニウム、その他を使 用することができる。好ましくは、リン酸三カルシウ ム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いるこ とができる。これらの分散安定剤は二種以上を併用して

【0055】前記分散安定剤の分散媒としては、水、メ

タノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エ チレングリコール、グリセリン、アセトニトリル、アセ トン、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジ オキサン等が挙げられる。これらを単独あるいは混合し て用いることも可能である。

【0056】本発明における製造方法において、前記の非晶質ポリエステルの添加量は、芯材100重量部に対し、通常3~50重量部、好ましくは5~40重量部であり、さらに好ましくは8~35重量部である。3重量部未満であると外殻の膜厚が薄くなりすぎて保存安定性が悪くなり、50重量部を越えると高粘度になり微粒化が困難となり製造安定性が悪くなる。

【0057】本発明においては、前記のようにして得られるカプセルトナーを前駆体粒子として更にseed重合を行った熱圧力定着用カプセルトナーを用いてもよい。従って、本発明においてカプセルトナーとは、前記のようなin situ重合法単独で得られるものの他、まず、カプセルトナーをin situ重合法により製造し(以下、前駆体粒子という場合がある)、この前駆体粒子をさらにseed重合させて得られるものをも含むものである。

【0058】即ち、seed重合は前記のようにして得られる前駆体粒子の水系懸濁液に少なくともビニル重合性単量体とビニル重合開始剤を添加して前駆体粒子中に吸収させた後、該前駆体粒子中の単量体成分を重合させるものである。例えば、前記のin situ重合法による前駆体粒子の製造後、懸濁状態のまま、直ちに少なくともビニル重合性単量体とビニル重合開始剤を添加して前駆体粒子中に吸収させ、該前駆体粒子中の単量体の分をseed重合させてもよい。こうすることにより製造工程をより簡略化できる。なお、前駆体粒子中に吸収させるビニル重合性単量体等は、予め水乳濁液として添加しても良い。

【 O O 5 9 】添加する水乳濁液は、水にビニル重合性単量体とビニル重合開始剤を分散安定剤と共に乳化分散させたものであり、他に架橋剤、オフセット防止剤、荷電制御剤等を含有させることもできる。

【 O O 6 O 】 seed 重合に用いるビニル重合性単量体としては、前記の前駆体粒子の製造時に用いられるものと同じものでもよい。また、ビニル重合開始剤、架橋剤、分散安定剤も、前記の前駆体粒子の製造時に用いるれるものと同様のものを用いることができる。 seed 重合に用いる架橋剤の使用量としては、ビニル重合性単量体を基準にして0.001~15重量%、好ましくは0.1~10重量%で使用するのが良い。これらの架橋剤の使用量が15重量%より多いと得られるトナーが熱で溶融しにが15重量%より多いと得られるトナーが熱で溶融しにくなり、熱定着性又は熱圧力定着性が劣ることとなる。また使用量が0.001重量%より少ないと、熱圧力定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでローラー表面に付着し、次の紙に転移するというオフセット現

象を防ぎにくくなる。

【0061】また、トナーの保存安定性の更なる向上のため、前記の非晶質ポリエステル等の親水性外殻材を水乳濁液に添加してもよい。そのときの添加量としては芯材100重量部に対し、通常1~20重量部、好ましくは3~15重量部である。ここで、親水性外殻材としては非晶質ポリエステルの他に、例えばカルボキシル基、酸無水物基、水酸基、アミノ基、アンモニウムイオン等の親水性官能基を有するビニル樹脂、非晶質ポリエステルアミド、非晶質ポリアミド、エポキシ樹脂等が挙げられる。このような水乳濁液は、超音波発振機等により均一に分散させて調製することができる。

【0062】また、seed重合で用いる非晶質ポリエステルの酸価は、前記の前駆体粒子の製造時に用いられるものと同様に $3\sim50$ (KOHmg/g)であることが好ましく、より好ましくは $10\sim30$ (KOHmg/g)である。3(KOHmg/g)未満であると、殼材となる非晶質ポリエステルがseed重合中に界面に出にくくなり、得られるトナーの保存安定性が悪く、50(KOHmg/g)を越えるとポリエステルが水相へ移行しやすく製造安定性が悪くなる。ここで酸価の測定方法は、JIS K0070によるものである。

【0063】水乳濁液の添加量は、ビニル重合性単量体の使用量が、前駆体粒子100重量部に対し10~200重量部となるように調整する。10重量部未満では定着性改良に効果が無く、200重量部を越えると均一に単量体を前駆体粒子中に吸収させ難くなる。

【0064】水乳濁液の添加により、該ビニル重合性単量体は前駆体粒子中に吸収されて前駆体粒子の膨潤が起こる。そして、この状態で前駆体粒子中の単量体成分が重合する。即ち、前駆体粒子を種粒子とするseed重合である。

【0065】このようにして更にseed重合させる と、in situ重合法単独で製造されたカプセルト ナーと比較して、つぎの点がより改善されることにな る。即ち、in situ重合法で製造したカプセルト ナーは、低温定着性と保存安定性の点で従来のものより 優れるが、seed重合法を更に行うことにより、界面 科学的により均一な外殻が形成され、更なる保存安定性 が優れるものとなる。また、芯材の重合性単量体を2段 (in situ重合反応およびseed重合反応)に 分けて重合させることができるため、さらに、架橋剤を 適宜使用することにより、芯材中の熱可塑性樹脂の分子 量制御が容易になり、低温定着性と耐オフセット性をよ り良好にすることができる。特に高速での定着のみなら ず低速での定着にも適したトナーを提供することができ る。従って、本発明の現像方法および画像形成方法にお いて好適に使用される。

【0066】なお、帯電制御を目的として本発明におけるカプセルトナーの外殻材料中には先に例示した如き荷

電制御剤を適量添加してもよいし、また、この荷電制御剤をトナーと混合して用いることもできるが、外殻自身で帯電性を制御しているため、それらを添加する場合でも添加量は少なくてすむ。

【0068】本発明におけるカプセルトナーには、必要に応じて、流動性向上剤、クリーニング性向上剤などを用いることができる。流動性向上剤としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。特にシリカの微粉末が好ましい。

【0069】なお、シリカの微粉末は、Si-O-Si結合を有する微粉末であり、乾式法及び湿式法で製造されたもののいずれであってもよい。また、無水二酸化ケイ素のほか、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などいずれであってもよいが、SiO2を85重量%以上含むものが好ましい。また、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、シリコンオイル、側鎖にアミンを有するシリコンオイルなどにより表面処理されたシリカの微粉末などを用いることができる。

【0070】クリーニング性向上剤としては、ステアリン酸亜鉛に代表される高級脂肪酸の金属塩、フッ素系高分子量体の微粒子粉末などがある。更に現像性を調整するための添加剤、例えばメタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル等の重合物の微粒子粉末などを用いてもよい。更にトナー表面上の電気抵抗を低下させるために少量のカーボンブラックを用いてもよい。カーボンブラックとしては従来公知のもの、例えばファーネスブラック、チャネルブラック、アセチレンブラックなどの種々のものを用いることができる。

【0071】以上、本発明に用いられるカプセルトナーについて説明したが、該カプセルトナーは、熱圧力定着方式において0.01~4kg/cm、好ましくは0.05~3kg/cmの低線圧で60~130℃の非常に低温で定着でき、且つ耐オフセット性、耐ブロッキング性が優れ、カブリのない鮮明な画像を多数回にわたり安定に形成することができるものである。

#### [0072]

【実施例】以下、カプセルトナー製造例、実施例、比較

例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。 【 O O 7 3 】カプセルトナー製造例 1

ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(平均付加モル数2.2)367.5g、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物(平均付加モル数2.2)146.4g、テレフタル酸126.0g、ドデセニル無水コハク酸40.2g、無水トリメリット酸77.7gをガラス製2リットルの4つロフラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で、窒素気流下にて220℃にて反応せしめた。

【0074】重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行い、軟化点が110℃に達したとき、反応を終了した。また、得られた樹脂のガラス転移点は、65℃であった。ここで、ガラス転移点は示差走査熱量計(「DSC200」、セイコー電子工業社製)で測定した。また、軟化点および酸価は、それぞれ110℃および18KOHmg/gであった。なおれ、酸価はJIS K0070に準ずる方法により測定した。【0075】ここで、軟化点とは高化式フローテスター(島津製作所製)を用い、1cm³の試料を昇温速度6℃/minで加熱しながら、プランジャーにより20Kg/cm²の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量(流れ値)ー温度曲線を描きそのS字曲線の高さを h とするとき h / 2 に対応する温度をい

【0076】スチレン72.0重量部、2-エチルへキシルアクリレート28.0重量部、ジビニルベンゼン0.9重量部、カーボンブラック「#44」(三菱化成社製)10.0重量部に、帯電制御剤「T-77」(保土ヶ谷化学社製)0.3重量部、前記で得られた樹脂を15重量部、2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル3.5重量部を添加し、アトライター(「MA-01SC」、三井三池化工機社製)に投入し、10℃にて5時間分散し、重井三池化工機社製)に投入し、10℃にて5時間分散し、重井三池化工機社製)に投入し、10℃にて5時間分散し、重井三池化工機社製)に投入し、10℃にて5時間分散し、重井三池の水性コロイド溶液560gに前記の重合性組成物240gを添加し、TKホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて、15℃にて回転数12000rpmで5分間乳化分散させた。

【0077】次に、4つ口のガラス製の蓋をし、還流冷却管、温度計、窒素導入管、ステンレススチール製撹拌棒を取り付け、電熱マントルヒータ中に設置した。窒素下にて撹拌を続けながら、85℃まで昇温し、10時間反応せしめた。冷却後、1 N塩酸4 4 0 m I を分散媒に加え、濾過、水洗を経て、45℃にて12時間、20mmHgで減圧乾燥し、風力分級機にて分級し、平均粒径8 μ m の外殻が非晶質ポリエステルであるカプセルトナーを得た。

【0078】このカプセルトナー 100重量部に、疎水性シリカ微粉末「アエロジル R-972」(日本アエロジル社製)0.4 重量部を加えて混合し、本発明のカプセルトナーを得た。これをトナー1とする。芯材中の樹脂に由来するガラス転移点は39.8℃、また、トナー1の軟化点は128.1 ℃であった。尚、トナー1の荷重に対する圧縮変位を以下の方法により測定をした。

【0079】即ち、荷重に対する圧縮変位は、(株)島津製作所製、微小圧縮試験機MCTM-200を使用し、温度25° $\mathbb{C}$ 湿度50%の条件にて、トナー1粒子に対して荷重を負荷したときの圧縮変位を測定した。上部加圧圧子には、材質ダイヤモンドの50 $\mu$ m径の平面圧子、下部加圧圧子にはSKS平板を用いる。荷重の負荷速度は9. 1mgf/秒で行なう。測定はトナー1粒子ずつ行い、測定回数は10回以上行いこれを平均したデータを用いる。その結果、トナーの1粒子を5%圧縮するには63mgf、10%圧縮するには120mgf必要であった。

【0080】カプセルトナー製造例2

ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(平均付加モル数2.2)525.0g、テレフタル酸138.6g、ドデセニル無水コハク酸160.8gをガラス製2リットルの4つロフラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で、窒素気流下にて220℃にて反応せしめた。

【0081】重合度は、ASTM E28-67に準拠 した軟化点より追跡を行い、軟化点が110℃に達した とき、反応を終了した。また、得られた樹脂のガラス転 移点は、63℃であった。ここで、ガラス転移点は、示 差走査熱量計(「DSC200」、セイコー電子工業社 製)で測定した。また、軟化点および酸価は、それぞれ 110℃および10KOHmg/gであった。なお、酸 価はJIS KOO7Oに準ずる方法により測定した。 【0082】スチレン75重量部、n-ブチルアクリレ ―ト25重量部よりなる軟化点75.3℃、ガラス転移点40.5 ℃の共重合体100 重量部を銅フタロシアニン「Sumikapr intCyanine Blue GN-0 」 (住友化学社製) 6 重量部、 上記で得られた樹脂を15重量部、ポリプロピレンワック ス「Viscol 550P」(三洋化成社製)5重量部とともに 予備混合を行い、2軸の押し出し機にて溶融混練し、冷 却後粉砕した。この混錬物を40重量部、スチレン50重 量部、n-ブチルアクリレート15重量部、2,2'-アゾビ スイソブチルニトリル2.5 重量部を混合し、重合性組成 物を得た。次いで2リットルのガラス製セパラブルフラ スコにて予め調製しておいたリン酸三カルシウム4重量 %の水性コロイド溶液560gに前記の重合性組成物2 40gを添加し、TKホモミキサーを用いて、5℃にて回 転数12000rpmで2分間乳化分散させた。

【0083】次に、4つ口のガラス製の蓋をし、還流冷

却管、温度計、窒素導入管、ステンレススチール製撹拌棒を取り付け、電熱マントルヒータ中に設置した。窒素下にて撹拌を続けながら、85℃まで昇温し、10時間反応せしめた。冷却後、1 N塩酸 4 4 0 m + を分散媒に加え、濾過、水洗を経て、45℃にて12時間、20mmHgで減圧乾燥し、風力分級機にて分級し、平均粒径 8 μ m の外殻が非晶質ポリエステルであるカプセルトナーを得た。

【0084】このカプセルトナー 100重量部に、疎水性シリカ微粉末「アエロジル R-972」(日本アエロジル社製)0.4 重量部を加えて混合し、本発明のカプセルトナーを得た。これをトナー2とする。芯材中の樹脂に由来するガラス転移点は33.2℃、またトナー2の軟化点は122.8 ℃であった。尚、トナー2の荷重に対する圧縮変位を前記と同様にして測定をしたところ、トナーの1粒子を5%圧縮するには56mgf、10%圧縮するには110mgf必要であった。

#### 【0085】カプセルトナー製造例3

スチレン65. 0重量部、2ーエチルヘキシルアクリレート35. 0重量部、2, 2'ーアゾビスイソブチロニトリル6. 0重量部、ジビニルベンゼン0. 8重量部、帯電制御剤「Tー77」(保土ヶ谷化学社製)1. 0重量部に、カプセルトナー製造例1で得られた樹脂15. 0重量部を添加し、この樹脂を溶解させた。前記樹脂が溶解した後にスチレンによりグラフトされたカーボンブラック「GPE-3」(菱有工業社製)20重量部を添加し、マグネチックスターラーで1時間分散し、重合性組成物を得た。

【0086】次いで2リットルのガラス製セパラブルフラスコに予め調製したリン酸三カルシウム4重量%の水性コロイド溶液560gに対して前記の重合性組成物240gを添加し、TKホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて室温にて、回転数10000rpmで2分間乳化分散させた。

【0087】次に4つ口のガラス製の蓋をし、還流冷却管、温度計、窒素導入管、ステンレス製撹拌棒を取り付け、電熱マントルヒーター中に設置した。窒素下にて撹拌を続けながら、in situ重合として85℃まで昇温し、10時間反応を行い、種粒子とした。これを室温まで冷却して、前駆体粒子を得た。

【0088】次いで、該前駆体粒子の水系懸濁液中に、超音波発振機(US-150, (株)日本精機製作所製)にて調製したスチレン26.0重量部、2-エチルヘキシルアクリレート14.0重量部、2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル1.6重量部、ジビニルベンゼン0.8重量部、ラウリル硫酸ナトリウム0.2重量部、帯電制御剤「T-77」(保土ヶ谷化学社製)1.0重量部、水80重量部からなる水乳濁液122.6重量部を滴下し、窒素下にて撹拌を続けながらseed重合として85℃まで昇温し10時間反応せしめた。冷却後、1N塩酸440mlを分散媒に加え、濾過、水洗を

経て風乾後、45℃にて12時間、20mmHgで減圧 乾燥し、風力分級機にて分級し、平均粒径8μm の外殻 が非晶質ポリエステルであるカプセルトナーを得た。

【0089】このカプセルトナー100重量部に、疎水性シリカ微粉末「アエロジルR-972」(日本アエロジル社製)0.4重量部を加えて混合し、本発明のカプセルトナーを得た。これをトナー3とする。芯材中の樹脂に由来するガラス転移点は31.6℃、また、トナー3の軟化点は117.0℃であった。尚、トナー3の荷重に対する圧縮変位を前記と同様にして測定をしたところ、トナーの1粒子を5%圧縮するには22mgf、10%圧縮するには41mgf必要であった。

#### 【0090】カプセルトナー製造例4

スチレン56.0重量部、2-エチルヘキシルアクリレート44.0重量部、ジビニルベンゼン0.9重量部、カーボンブラック「#44」(三菱化成社製)7.0重量部に、カプセルトナー製造例1で得られた樹脂20重量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.5重量部を添加し、アトライター(三井三池化工機社製)に投入し、10℃にて5時間分散し、重合性組成物を得た。次いで、2リットルのガラス製セパラブルフラスコに予め調製したリン酸三カルシウム4重量%の水性コロイド溶液560gに前記の重合性組成物240gを添加し、TKホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて、15℃にて回転数12000rpmで5分間乳化分散させた。

【 0 0 9 1 】次に、4 つ口のガラス製の蓋をし、還流冷却管、温度計、窒素導入管、ステンレススチール製撹拌棒を取り付け、電熱マントルヒータ中に設置した。窒素下にて撹拌を続けながら、85℃まで昇温し、10時間反応せしめた。冷却後、1 N塩酸4 4 0 m I を分散媒に加え、濾過、水洗を経て、45℃にて12時間、20mmHgで減圧乾燥し、風力分級機にて分級し、平均粒径8 μ m の外殻が非晶質ポリエステルであるカプセルトナーを得た。

【0092】このカプセルトナー 100重量部に、疎水性シリカ微粉末「アエロジル R-972」(日本アエロジル社製)0.4 重量部を加えて混合し、カプセルトナーを得た。これをトナー4とする。芯材中の樹脂に由来するガラス転移点は18.5°C、また、トナー4の軟化点は107.5°Cであった。尚、トナー4の荷重に対する圧縮変位を前記と同様にして測定をしたところ、トナーの1粒子を5%圧縮するには3.5mgf、10%圧縮するには6.9mgf必要であった。

## 【0093】実施例1

市販のOPC感光体を用いたレーザービームプリンタの現像装置を図1に示す現像装置と入れ替え、カプセルトナー製造例1で得られたカプセルトナー30gを現像槽に入れ、トナーホッパーにも該カプセルトナーを入れ現像を行なった。感光体1として、電荷発生層がチタニルフタロシアニン顔料、電荷輸送層がヒドラゾン誘導体である有機感光体を用い、該感光体の表面電圧は-550

V、その周速は35mm/秒とした。

【0094】現像剤担持体4は、アルミニュウム製の外径20mm、厚み2mmの円筒状であり、その表面はRz(「JIS B0601」記載の凹凸程度の度合いを示す)3.0 $\mu$ m程度に凹凸処理したものを用いた。現像ブレード5は半導体であり、カーボンブラックを分散させ導電性を付与したシリコーンゴムで、固有抵抗は106 $\Omega$ ・cm、JIS A硬度で60 $\Omega$ 、厚みは2mm、現像剤担持体に対する圧接力は1.5 $\Omega$  f / mmとした。現像剤担持体4と感光体1の間隙は約100 $\Omega$  m、現像ブレードで規制された後のトナー層の厚さは約50 $\Omega$  mであった。

【0095】現像剤担持体の周速を感光体の周速の2倍、即ち70mm/秒とし、又、電源(E1)の電圧を交番電圧800V(P-P)、500Hz、直流電圧-500Vを印加し、A4用紙にて20000枚連続印字を行なった。その結果、画像濃度の高い(マクベス社濃度計:MODEL RD914にてソリッド部の印字濃度は1.3であった)、カブリの少ない(日本電色

(株)製MODEL1001DLの白色度計で0.4あった)高品位の画像が劣化する事無く得られた。又、使用したトナーの現像ブレード、現像剤担持体への融着、トナーの凝集等は全く認められなかった。

【0096】一方、ヒートローラ、圧力ローラの径はいずれも30mmの、テフロンコートしたヒートローラ、シリコーンゴムで被覆した圧力ローラで線圧0.1kg/cm、ニップ幅3mmの定着装置で、周速35mm/秒の条件で定着性の評価を行なったところ、最低定着温度は100℃、ホットオフセット発生温度は200℃であった。

【0097】ここで最低定着温度とは、底面が15mm×7.5mm の砂消しゴムに500gの荷重を乗せ、定着機を通して定着された画像の上を5往復こすり、こする前をマクベス社の反射濃度計にて光学反射密度を測定し、以下の定義による定着率が70%を越える際の定着ローラーの温度をいう。

定着率 (%) = (こすった後の画像濃度/こする前の画像濃度) × 100

## 【0098】実施例2

実施例1と同様にして市販のOPC感光体を用いたレーザビームプリンタの現像装置を図1に示す現像装置と入れ替え、カプセルトナー製造例1で得られたカプセルトナー30gを現像槽に入れ、トナーホッパーにも該カプセルトナーを入れ現像を行なった。感光体1として、電荷発生層がチタニルフタロシアニン顔料、電荷輸送層がヒドラゾン誘導体である有機感光体を用い、該感光体の表面電圧は-550V、その周速は35mm/秒とした。

【0099】現像ブレードの現像剤担持体に対する圧接 カは1.2gf/mm、電源(E2)直流電圧-450 Vを印加した以外は実施例1と全く同じ条件で、A4用紙にて20000枚連続印字を行なった。その結果、画像濃度の高い(マクベス濃度計にてソリッド部の印字濃度は1.4であった)、カブリの少ない(日本電色

(株)製の白色度計で0.3であった)高品位の画像が 劣化する事無く得られた。又、使用したトナーの現像ブレード、現像剤担持体への融着、トナーの凝集等は全く 認められなかった。

#### 【0100】実施例3

市販のOPC感光体を用いたレーザビームプリンタの現像装置を図2に示す現像装置と入れ替え、カプセルトナー製造例2で得られたカプセルトナー30gを現像槽に入れ、トナーホッパーにも該カプセルトナーを入れ現像を行なった。感光体1として、電荷発生層がチタニルフタロシアニン顔料、電荷輸送層がヒドラゾン誘導体である有機感光体を用い、その周速は35mm/秒、表面電圧は-550Vとした。

【0101】現像剤担持体4は、アルミニュウム製の外径20mm、厚み2mmの円筒状であり、その表面はRz3.0 $\mu$ m程度に凹凸処理したものを用いた。現像ブレード5は半導体であり、カーボンブラックを分散させ 導電性を付与したシリコーンゴムでJIS A硬度で60°、厚みは2mm、固有抵抗は10 $6\Omega$ -cm、現像剤担持体に対する現像ブレードの圧接力は1.0gf/mmとした。現像剤担持体4と感光体1の間隙は約100 $\mu$ m、現像ブレードで規制された後のトナー層の厚さは約50 $\mu$ mであった。

【0102】導電性繊維ブラシアのブラシは、カーボンブラックを分散させ導電性を付与させたレーヨンの樹脂繊維で、毛の太さは400デニール/40フィラメント、密度は $3.5 \times 10^4$  フィラメント/ $in^2$ 、固有抵抗は $10^4$   $\Omega \cdot cm$ 、芯材としてはステンレス鋼にて構成され、フィラメントが導電性接着剤で接着されているものを用いた。

【0103】現像剤担持体の周速及び導電性繊維ブラシ の周速を感光体の周速の2倍、及び2.5倍、即ち70 mm/秒、及び87.5mm/秒に設定し、又、現像剤 担持体の電源(E1)の電圧を直流電圧-500V、現 像ブレードの電源(E2)を直流電圧-450V、導電 性繊維ブラシの電源(E3)を直流電圧-900Vに印 加し、A4用紙にて20000枚連続印字を行なった。 【0104】その結果、画像濃度の高い(マクベス濃度 計にてソリッド部の印字濃度は1.4であった)、カブ リの少ない(日本電色(株)製の白色度計で0.2であ った) 高品位の画像が劣化する事無く得られた。又、使 用したトナーの現像ブレード、現像剤担持体への融着、 トナーの凝集等は全く認められなかった。又、実施例1 と同様にして定着性を測定したところ、最低定着温度は 95℃、ホットオフセット発生温度は220℃であっ た。

#### 【0105】実施例4

市販のOP C感光体を用いたレーザービームプリンタの現像装置を図3に示す現像装置と入れ替え、カプセルトナー製造例1で得られたカプセルトナー30gを現像槽に入れ、トナーホッパーにも該カプセルトナーを入れ現像を行なった。感光体1として、光導電体の電荷発生層がチタニルフタロシアニン顔料、電荷輸送層がヒドラゾン誘導体である有機感光体を用い、該感光体の表面電圧は-550V、その周速は30mm/秒とした。

【0106】現像剤担持体4は、ニッケル製の外径22 mm、厚み $40\mu$ mの筒状薄膜部材であり、その表面は Rz (「JIS B0601」記載の凹凸の程度の度合いを示す)3.  $0\mu$ m程度に凹凸処理したものを用いた。現像ブレード5はSUS製であり、厚みは0.2mm、現像剤担持体に対する圧接力は1.2gfmmとした。現像剤担持体4と感光体1の接触幅は約2mm、現像ブレードで規制された後のトナー層の厚さは約 $20\mu$ mであった。

【0107】現像剤担持体の周速を感光体の周速の2倍、即ち60mm/秒とし、又、電源(E1)の電圧を交番電圧600V(P-P)、500Hz、直流電圧-500Vを印加し、A4用紙にて20000枚連続印字を行なった。

【0108】その結果、画像濃度の高い(マクベス濃度計にてソリッド部の印字濃度は1.4であった)、カブリの少ない(日本電色(株)製の白色度計で0.2であった)高品位の画像が劣化する事無く得られた。又、使用したトナーの現像ブレード、現像剤担持体への融着、トナーの凝集等は全く認められなかった。

## 【0109】実施例5

実施例1と同様にして市販のOPC感光体を用いたレーザビームプリンタの現像装置を図1に示す現像装置と入れ替え、カプセルトナー製造例3で得られたカプセルトナー30gを現像槽に入れ、トナーホッパーにも該カプセルトナーを入れ現像を行なった。感光体1として、電荷発生層がチタニルフタロシアニン顔料、電荷輸送層がヒドラゾン誘導体である有機感光体を用い、該感光体の表面電圧は-550V、その周速は35mm/秒とした。

【0110】現像ブレードの現像剤担持体に対する圧接力は0.8gf/mm、電源(E2)直流電圧-450Vを印加した以外は実施例1と全く同じ条件で、A4用紙にて20000枚連続印字を行なった。その結果、画像濃度の高い(マクベス濃度計にてソリッド部の印字濃度は1.4であった)、カブリの少ない(日本電色

(株)製の白色度計で O. 3であった)高品位の画像が 劣化する事無く得られた。又、使用したトナーの現像ブレード、現像剤担持体への融着、トナーの凝集等は全く 認められなかった。

【0111】 実施例6

市販のOPC感光体を用いたレーザビームプリンタの現像装置を図2に示す現像装置と入れ替え、カプセルトナー製造例3で得られたカプセルトナー30gを現像槽に入れ、トナーホッパーにも該カプセルトナーを入れ現像を行なった。感光体1として、電荷発生層がチタニルフタロシアニン顔料、電荷輸送層がヒドラゾン誘導体である有機感光体を用い、その周速は35mm/秒、表面電圧は-550Vとした。

【0112】現像剤担持体 4 は、アルミニュウム製の外径 2 0 mm、厚み 2 mmの円筒状であり、その表面はR z 3. 0  $\mu$  m程度に凹凸処理したものを用いた。現像ブレード 5 は半導体であり、カーボンブラックを分散させ 導電性を付与したシリコーンゴムで J IS A硬度で 6 0°、厚みは 2 mm、固有抵抗は 1 0 6  $\Omega$  · c m、現像 剤担持体に対する現像ブレードの圧接力は 0 . 6 g f  $\ell$  mm  $\ell$  mm  $\ell$  した。現像剤担持体  $\ell$  と感光体  $\ell$  の間隙は約  $\ell$  0  $\ell$  mm、現像ブレードで規制された後のトナー層の厚さ は約  $\ell$  0  $\ell$  m  $\ell$  m  $\ell$  であった。

【0113】導電性繊維ブラシフのブラシは、カーボンブラックを分散させ導電性を付与させたレーヨンの樹脂繊維で、毛の太さは400デニール/40フィラメント、密度は $3.5 \times 10^4$  フィラメント/ $in^2$ 、固有抵抗は $10^4$   $\Omega$ ·cm、芯材としてはステンレス鋼にて構成され、フィラメントが導電性接着剤で接着されているものを用いた。

【0114】現像剤担持体の周速及び導電性繊維ブラシの周速を感光体の周速の2倍、及び2.5倍、即ち70mm/秒、及び87.5mm/秒に設定し、又、現像剤担持体の電源(E1)の電圧をDC-500V、現像ブレードの電源(E2)をDC-450V、導電性繊維ブラシの電源(E3)をDC-900Vに印加し、A4用紙にて20000枚連続印字を行なった。

【0115】その結果、画像濃度の高い(マクベス濃度計にてソリッド部の印字濃度は1.4であった)、カブリの少ない(日本電色(株)製の白色度計で0.2であった)高品位の画像が劣化する事無く得られた。又、使用したトナーの現像ブレード、現像剤担持体への融着、トナーの凝集等は全く認められなかった。又、実施例1と同様にして定着性を測定したところ、最低定着温度は85℃、ホットオフセット発生温度は220℃であった。

#### 【0116】比較例1

実施例1においてトナー1をトナー4に代える以外は同様に印字テストを行なった。A4 2000枚にて、現像剤担持体へのトナーの融着が発生した。

#### [0117]

【発明の効果】本発明の非磁性1成分トナーの現像方法は、特に外殻の主成分が非晶質ポリエステルよりなるカプセルトナーを用いる場合に適するものであり、カブリのない鮮明な画像を多数回にわたり安定に形成すること

ができる。従って、該現像方法を用いる画像形成方法 は、高画質を維持することができ、現像装置が小型化さ れ、更にカプセルトナーの低温定着性に起因する種々の 長所を有する。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に使用できる基本的な現像装置の一例の概念図を示すものである。

【図2】図2は、本発明に使用できる基本的な現像装置 の一例の概念図を示すものである。

【図3】図3は、本発明に使用できる基本的な現像装置の一例の概念図を示すものである。

【図4】図4は、本発明の画像形成方法に使用できる代 表的な画像形成装置の一例の概念図を示すものである。

【図5】図5は微小圧縮試験機により測定したトナー1 粒子に対する荷重と圧縮変位の関係を示す図である。

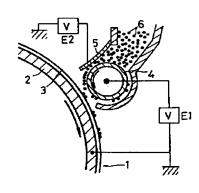
### 【符号の説明】

1 感光体

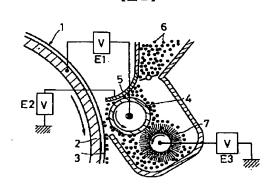
2 導電性基盤

- 3 光導電体
- 4 現像剤担持体
- 5 現像ブレード
- 6 トナー
- 7 導電性繊維ブラシ
- 8 露光装置
- 9 現像器
- 10 ヒートローラ
- 11 圧力ローラ
- 12 転写装置
- 13 記録媒体(記録紙など)
- 14 基雷装置
- 15 クリーニング装置
- 16 回収トナーボックス
- 17 除電装置

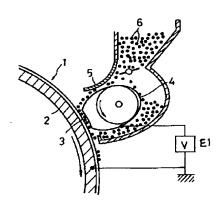
【図1】



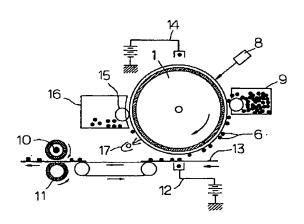
【図2】



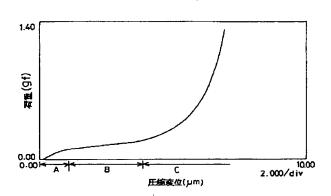
[図3]



【図4】



【図5】



FI

フロントページの続き

(51) Int. CI. 5 GO3G 9/09

3G 9/09 15/08

庁内整理番号

識別記号

5 O 4 A 7810-2H

507 L 7810-2H

技術表示箇所